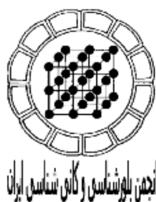
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال بیست و نهم، شمارهٔ دوم، تابستان ۱۴۰۰، از صفحهٔ ۴۰۳ تا ۴۱۴



کانی‌شناسی، زمین‌شیمی و خاستگاه ذخیره منگنز قره‌سبلان، شمال مشگین‌شهر (استان اردبیل)

کمال سیاه چشم*، سولماز جعفرصادقی پورناکی

گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

(دریافت مقاله: ۹۹/۵/۲۶، نسخه نهایی: ۹۹/۷/۱۶)

چکیده: کانی‌سازی نوع گرمابی منگنز در منطقه آتشفشانی- رسوبی قره‌سبلان (شمال مشگین‌شهر) و در دورترین بخش شرقی ایالت فلززایی قره‌داغ- سبلان قرار دارد. این منطقه پوشیده از سنگ‌های آتشفشانی-آذرآواری و برونزد محدود توده‌های نیمه‌نفوذی (کوارتزمونزودیوریتی) با سن ائوسن تا الیگوسن است. تراکی آندزیت پورفیری برشی شده و توف ریولیتی تا ریوداسیتی میزبان کانه‌زایی منگنز به صورت رگه-رگچه‌ای، گژنه‌های پراکنده و سیمان پرکننده پهنه‌های برشی هستند. شکستگی‌ها و ریز شکاف‌های با راستای غالب شمال شرقی- جنوب غربی (NE-SW)، ناشی از رها شدن نیروهای فشارشی غیرهمراستا، بعنوان کنترل‌کننده‌های ساختاری کانی‌سازی منگنز عمل نموده‌اند. کانی‌شناسی اصلی ذخیره را پیرولوسیت، منگانیت، پسیلوملان، هماتیت و گوتیت با بافت غالب پرکننده فضای خالی، جانشینی، توده‌ای، کلوئیدی و برشی تشکیل می‌دهند. الگوهای توزیع عناصر خاکی نادر (REE) در همه نمونه‌های کانسنگ بیانگر ناهنجاری منفی مشخص Ce (۰٫۱۳- ۰٫۰۴-، میانگین ۰٫۰۸) و ناهنجاری نسبتاً مثبت Eu (۰٫۳۸- ۰٫۲۸، میانگین ۰٫۳۲) هستند. نسبت‌های Mn/Fe (میانگین ۴۱٫۲۲)، Co/Ni (میانگین ۵٫۲۴)، Co/Zn (میانگین ۰٫۲۸)، U/Th (میانگین ۰٫۶۸)، La/Ce (میانگین ۱٫۷۷)، La_n/Nd_n (میانگین ۲٫۸۲)، Dy_n/Yb_n (میانگین ۳٫۱۶)، نسبت عناصر خاکی نادر سبک به سنگین (میانگین ۹٫۵۱) و مقدار کل REEها (میانگین ۶۳٫۷۰) می‌تواند نشانگر قرارگیری این ذخیره در رده ذخایر گرمابی منگنز داشته باشد. ماهیت اکسیدی سیال کانه‌دار و افزایش pH ناشی از آبکافت فلدسپارها طی تشکیل پهنه‌های دگرسانی درون‌زاد به ترتیب عوامل اصلی و فرعی در ته نشست کانی‌های منگنز شناخته واقع شده‌اند.

واژه‌های کلیدی: *ذخیره منگنز؛ زمین شیمی؛ گرمابی؛ عناصر خاکی نادر؛ قره‌سبلان؛ مشگین‌شهر.*

مقدمه

از نظر زایشی، اکسید و هیدروکسیدهای منگنز می‌توانند از خاستگاه آبزاد، درونزادی و یا گرمابی نهشته شوند [۱، ۲]. ذخایر نوع آبزاد با نرخ رسوب‌گذاری بسیار پایین (۲ تا ۱۰ میلیمتر در میلیون سال) در آب دریا ته‌نشین می‌شوند. اکسیدهای منگنز به‌دلیل بار سطحی منفی، بسیار واکنش پذیر هستند و ظرفیت جذب سطحی بالایی برای کاتیون‌های مختلف دارند [۳، ۴]. مقدار برخی عناصر کمیاب مانند Zn, Cu, Ni, Co و Pb در نهشته‌های نوع آبزاد نسبت به نهشته‌های گرمابی بیشتر است. کانسارهای درونزادی (مانند گرهک‌های منگنز کف اقیانوس آرام) در مناطق گودابه‌ای، در مقایسه با آب‌های کم ژرفا، دارای مقادیر بیشتری از این عناصر هستند. علت این امر رشد کند و در نتیجه، حضور طولانی‌تر آن‌ها در آب دریا و اثر فرآیندهای مختلف درگیر در جذب ویژه است [۵، ۶]. کانسارهای منگنز نوع گرمابی با داشتن مقادیر بالاتر Mn/Fe نسبت به نوع آبزاد، در دو محیط زمین‌ساختی مختلف الف) به صورت چینه گران با ساختار لایه لایه و توده‌ای نامنظم برآمده از سیال‌های گرمابی زیردریایی و یا ب) به‌صورت رگه‌های فراگرمایی درون شکستگی‌های سنگ میزبان، به‌طور مستقیم از محلول‌های گرمابی دما پایین نهشته می‌شوند [۷، ۸]. از نظر خاستگاه، سه نوع زایشی رسوبی- آتشفشانی، گرمابی و چند زایشی برای ذخایر گوناگون منگنز کشور می‌توان در نظر گرفت.

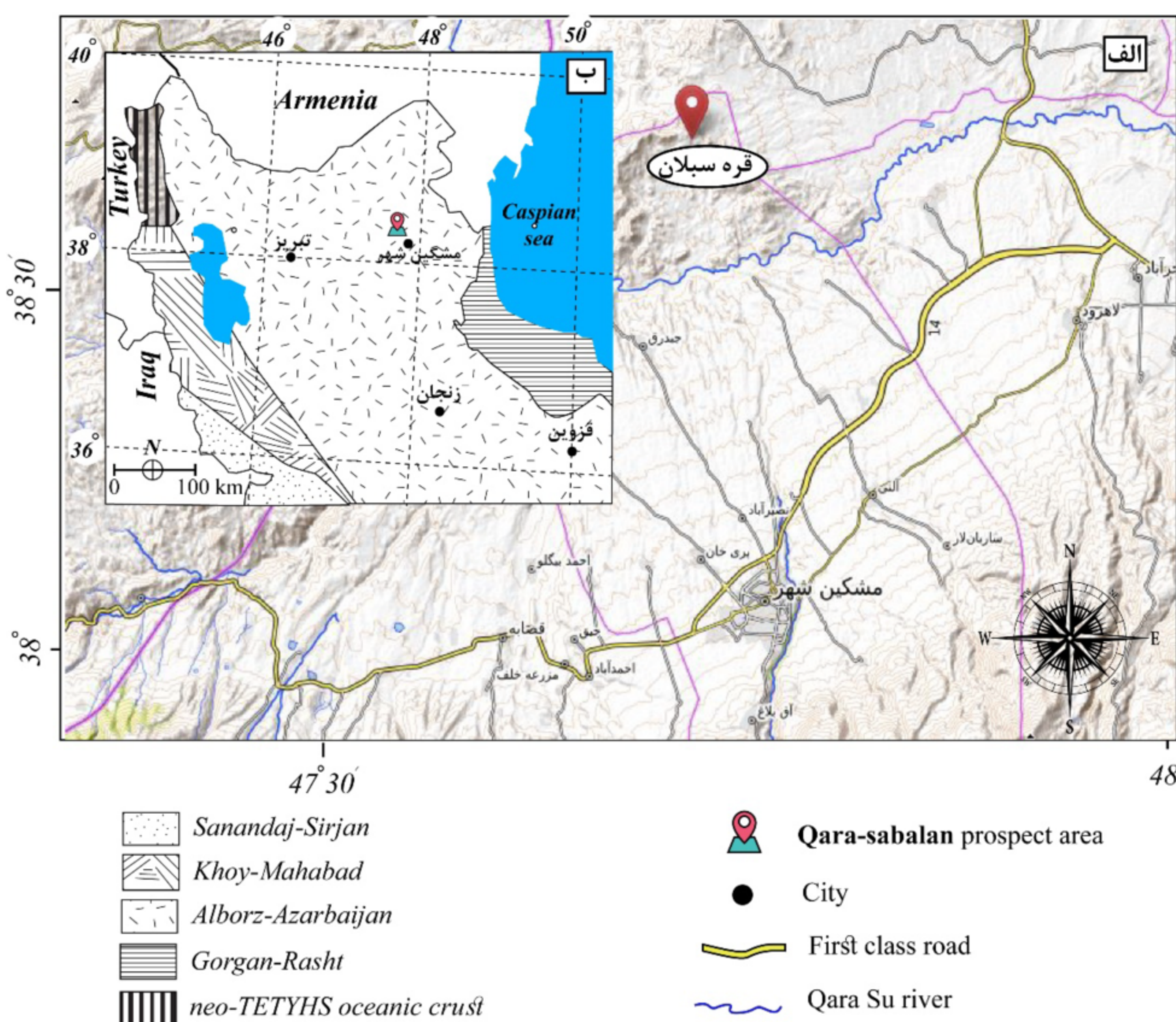
*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۴۱۰۰۴۶۸۵، نمابر: ۰۴۱۳۳۳۹۲۷۰۳، پست الکترونیکی: kl_siahcheshm@tabrizu1.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.2.10.9]

[DOI: 10.52547/ijcm.29.2.403]

ذخایر منگنز رسوبی- آتشفشانی ایران به پهنه آمیزه‌ی رنگین نسبت داده می‌شوند و بیشتر همراه با چرت‌های رادیولاریتی، شیل و آهک‌های گودابه‌ای با هندسه عدسی رخ داده‌اند. این گروه از غنی‌ترین و عمده‌ترین کانسارهای منگنز کشور به شمار می‌روند. از جمله آن‌ها می‌توان به ذخیره منگنز چالدران (خوی) [۹]، نیریز (فارس) [۱۰]، دیهو (زاهدان) [۱۱] و کامیاران (کرمانشاه) [۱۲] اشاره کرد. کانسارهای منگنز از نوع فراگرمایی چون کانسارهای ونارچ (قم)، رباط کریم (تهران)، بزنین (اصفهان) و عبدل‌آباد (قزوین) [۱۳] نیز اغلب بشکل رگه‌ای در مجموعه آذرآواری و آتشفشانی دیرینه‌زا، از مقام بعدی اهمیت برخوردارند.

ذخیره منگنز قره سبلان در ۲۴ کیلومتری شمال مشگین شهر (استان اردبیل)، بین طول‌های جغرافیایی ″۳۵'۳۴ °۳۸ تا ″۲۳ '۳۵ °۳۸ شمالی و عرض‌های جغرافیایی ″۴۲'۳۶ °۴۷ تا ″۴۵'۳۸°۴۷ شرقی، در پهنه آتشفشانی– رسوبی ترشیری البرز غربی-آذربایجان [۱۴، ۱۵] واقع است (شکل ۱). کانی‌سازی در منگنز قره‌سبلان منطبق بر گسل‌ها و شکستگی‌ها و به شکل رگه‌ها و آغشتگی‌های سطحی سنگ‌های آندزیتی بچشم می خورد. در این پژوهش، سنگ‌نگاری، کانی‌شناسی و زمین شیمی این ذخیره برای تعیین خاستگاه، عوامل تمرکز منگنز و چگونگی تشکیل این نهشته، بررسی شده است.

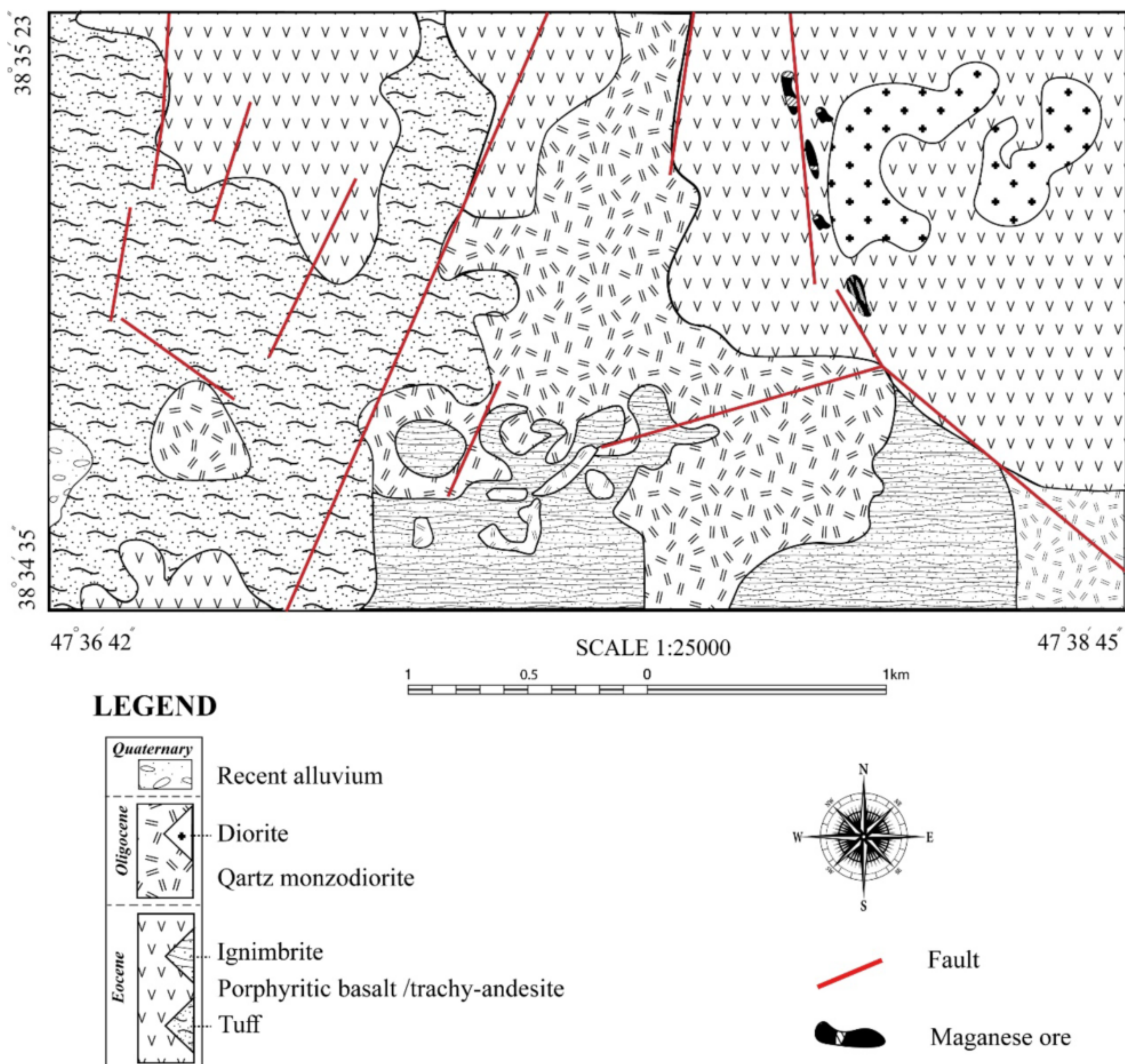


شکل ۱ الف: نقشه مکان‌نگاری ناحیه‌ای و راه‌های دسترسی به منطقه مورد بررسی برگرفته از سایت /https://opentopomap.org ، ب) موقعیت منطقه بر برشی از نقشه زمین‌ساختی – رسوبی ایران برگرفته از مراجع [۱۴، ۱۵] با تغییرات جزئی.

روش بررسی

در این پژوهش، پس از پیمایش‌های صحرایی و بررسی ویژگی-های زمین‌ساختاری، دگرشکلی و دگرسانی قابل تشخیص در منطقه، برای تهیه نقشه زمین‌شناسی به مقیاس ۱:۲۵۰۰۰ اقدام گردید (شکل ۲). در این مرحله، بیش از ۸۰ نمونه سنگی از سنگ درونگیر تراکی آندزیتی و کانسنگ منگنز برداشت شد. از بین آن‌ها، تعداد ۱۲ مقطع نازک از پهنه‌های دگرسان و سنگ میزبان و ۱۴ مقطع صیقلی از کانسنگ، به ترتیب از نظر سنگ‌نگاری و کانه‌نگاری بررسی شدند.

بررسی‌های زمین شیمی، تعداد ۵ نمونه از کانسنگ منگنز انتخاب شده و پس از آماده‌سازی به روش ذوب لیتیم متابورات و انحلال در چهار اسید، به‌منظور اندازه گیری عناصر اصلی، کمیاب و خاکی نادر در آزمایشگاه شرکت زرآزما به روش طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICPMS) تجزیه شدند.



شکل ۲ نقشه زمین‌شناسی منطقه و موقعیت ذخیره منگنز قره‌سبلان بر آن.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.2.10.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.2.403]

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.2.10.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.2.403]

بحث

زمین‌شناسی و سنگ‌نگاری

منطقه مورد بررسی در گوشه جنوب‌شرقی کمربند فلززایی قره داغ-سبلان، در پهنه اکتشافی ارسباران (پهنه شماره۳) از پهنه-های ساختاری- فلززایی اکتشافی بیست‌گانه سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور قرار دارد و بخشی از پهنه معدنی- دگرسانی شمال‌غرب مشگین‌شهر محسوب می‌شود. این منطقه در بخش جنوب غربی نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ لاهرود [۱۶] واقع است. از نظر زمین‌شناسی ناحیه‌ای، بخش گسترده‌ای از رخنمون‌های این منطقه را نهشته‌های آتشفشانی ائوسن تشکیل می‌دهند که تحت تأثیر تزریق توده های نفوذی (حدواسط تا اسیدی) با ترکیب کوراتز مونزونیت، گرانودیوریت تا گرانیت قلیایی به سن الیگوسن، دچار دگرسانی‌های مختلفی مانند سیلیسی، کائولینیتی و آلونیتی شده‌اند. توده گرانودیوریتی غالب در این ناحیه با استوک و دایک‌های مونزودیوریتی (خاکستری تا سبز تیره) در راستاهای مختلف قطع شده‌است [۱۷].

بر پایه نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰ منطقه (شکل ۲)، از نظر سنگ‌شناسی، واحدهای مختلف آتشفشانی- آذرآواری و توده های نیمه‌نفوذی منطقه مورد بررسی، شامل گروه‌های عمده‌ی حدواسط- اسیدی هستند و نهشته‌های مافیک حجم کم‌تری دارند. بررسی‌های سنگ‌نگاری تکمیلی، گستره ترکیبی متنوعی چون سنگ‌های آندزیت بازالت پورفیری، تراکی آندزیت، تراکی بازالت پورفیری، بازالت قلیایی، کوارتز تراکی آندزیت و آندزیت برشی را نمایان می‌سازد، ولی این سنگ‌ها به‌دلیل همبری‌های گسله آن‌ها با هم، قابل نقشه برداری و تعیین مرز دقیق بر نقشه زمین‌شناسی نیستند. واحد آندزیت بازالت پورفیری، به همراه گدازه‌های تراکی آندزیت سیلیسی شده، توف ریولیتی تا ریوداسیتی، ایگنیمبریت و آگلومرا به سن ائوسن، قدیمی‌ترین واحدهای سنگی منطقه هستند که بخش-های گسترده‌ای از جنوب غربی آن را می‌پوشانند. با توجه به بررسی های صحرایی و میکروسکوپی، از بین این واحدهای سنگی، واحد تراکی آندزیتی در توده گسترده آندزیت بازالت پورفیری، سنگ درونگیر اصلی کانی‌سازی منگنز است. کانی-های پلاژیوکلاز، کلینوپیروکسن، بیوتیت، سرسیت و کلریت مهم ترین کانی های سازنده این واحد در یک زمینه پورفیری و ریزسنگی هستند (شکل ۳). واحد تراکی‌بازالت پورفیری؛ شامل پلاژیوکلازهای کلسیمی است که گاهی به کانه‌های رسی و سریسیت تبدیل شده‌اند و شامل قطعه‌های بیگانه ای از آذرآواری‌ها و آتشفشانی‌های کهن‌تر هستند. واحد آندزیتی برشی نیز بدلیل دگرسانی شدید، به رنگ صورتی تا کرم دیده می شود.

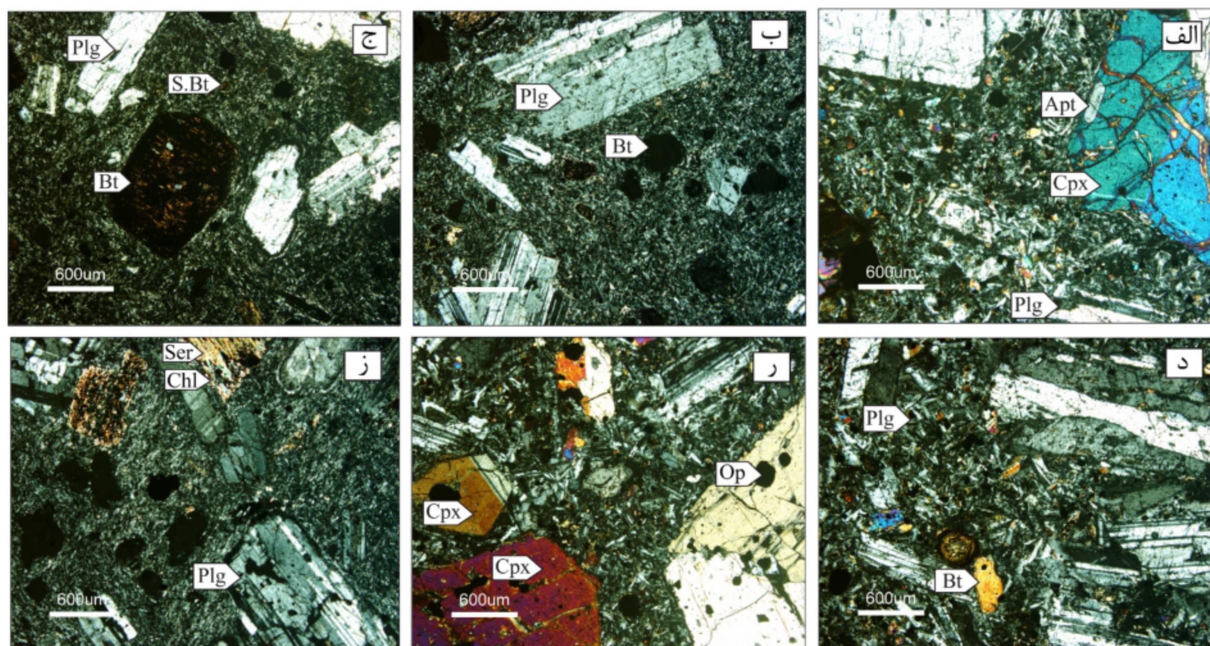
محلول‌های گرمابی ناشی از نفوذ استوک‌های کوارتز مونزودیوریتی و دیوریتی (الیگوسن) موجب دگرسانی‌های گرمابی گسترده رسی آرژیلی، سیلیسی و فیلی در سنگ‌های منطقه شده است. این استوک‌ها با دایک‌های تأخیری تراکی بازالتی قطع شده و در برخی قسمت‌ها با رسوب‌های عهد حاضر پوشانده شده‌اند. در دگرسانی فیلی، پلاژیوکلازها به سریسیت تبدیل شده و کانی‌های مافیک توسط کلریت جایگزین شده و گاهی به‌صورت فراگیر همه کانی‌ها سریسیتی شده‌اند. سیلیسی شدن نیز از دگرسانی‌های رایج در سنگ‌های منطقه بوده و شامل رگچه‌های ریز کوارتز است که به‌صورت قطع‌کننده کوارتزهای نسل اول و دیگر کانی‌ها دیده می‌شود (شکل ۴).

کانی سازی

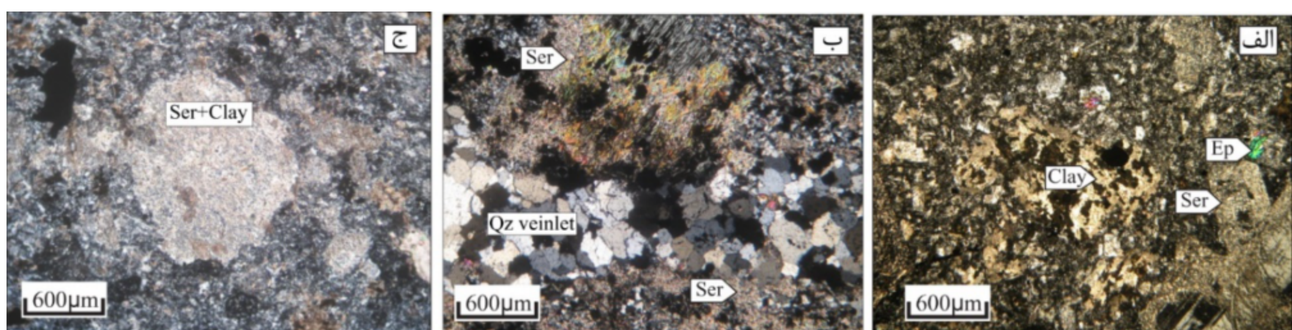
کانه‌زایی اقتصادی منگنز در رخداد معدنی قره‌سبلان در بخش-های تراکی‌آندزیت برشی شده دیده می‌شود و اغلب به صورت رگه- رگچه‌ای درون شکستگی‌ها و ریز شکاف‌های با راستای غالب N40°E و با شیب ۳۵ درجه به سوی جنوب شرق رخ داده است. پهنه‌های کانه‌دار رگه‌ای دارای ضخامت متوسط حدود ۱٫۵ متر بوده و به‌صورت گسسته تا چند ده متر قابل ردگیری هستند. با آزاد شدن نیروهای فشارشی با راستای کلی شمال غربی- جنوب شرقی، کانه زایی توسط سیال‌های گرمابی باردار از منگنز در شکستگی‌های عمود بر جهت فشار و در راستای غالب NE-SW انجام شده است. کانی‌سازی منگنز بصورت گژنه‌های پراکنده، جانشینی، کلوئیدی، پرکننده سیمان برش‌های گرمابی و رگه-رگچه‌ای قابل مشاهده است. تغلیظ منگنز در سطح بازخوردی از اثر فرایندهای برونزاد بر سنگ-های آتشفشانی درونگیر کانی‌سازی منگنز بوده که با تشکیل و گسترش پیرولوسیت، پسیلوملان و منگانیت به‌عنوان کانی‌های اصلی منگنز همراه بوده است. گوتیت و هماتیت نیز در برخی از نمونه‌های کانسنگ منگنز رخ داده‌اند که حدود ۵ تا ۲۵ درصد مقاطع را تشکیل می‌دهند. تشکیل هماتیت اولیه بوده که در محل شکستگی‌ها اغلب به گوتیت تبدیل شده است. بررسی میکروسکوپی مقاطع صیقلی نشان می‌دهد که رگه‌ها از کانی-

های پیرولوسیت، منگانیت، پسیلوملان و اکسید و هیدروکسیدهای آهن به همراه کانی‌های کلسیت و کوارتز تشکیل شده‌اند نتایج بررسی‌ها در ادامه بیان می‌شود.

پیرولوسیت (MnO_2): با بافت توده‌ای فراوان‌ترین کانی منگنز در رخداد معدنی قره سبلان است. این کانی با چندرنگی ضعیف و ناهمسانگردی بسیار قوی از دیگر کانی‌های منگنز قابل تشخیص است. بافت کلوئیدی یا گل کلمی نیز نشان می‌دهد که در آن پیرولوسیت با نواربندی متناوب نازک‌لایه به‌عنوان کانی تأخیری منگنز بحساب می‌آید. از نظر همبرزایی، پیرولوسیت پس از منگانیت و به خرج آن به وجود آمده است. بافت‌های ثانویه تنش آواری که در معرض فعالیت‌های زمین ساختی پس از تشکیل کانسنگ هستند نیز در کانی پیرولوسیت دیده می شوند (شکل ۵ الف تا ت).

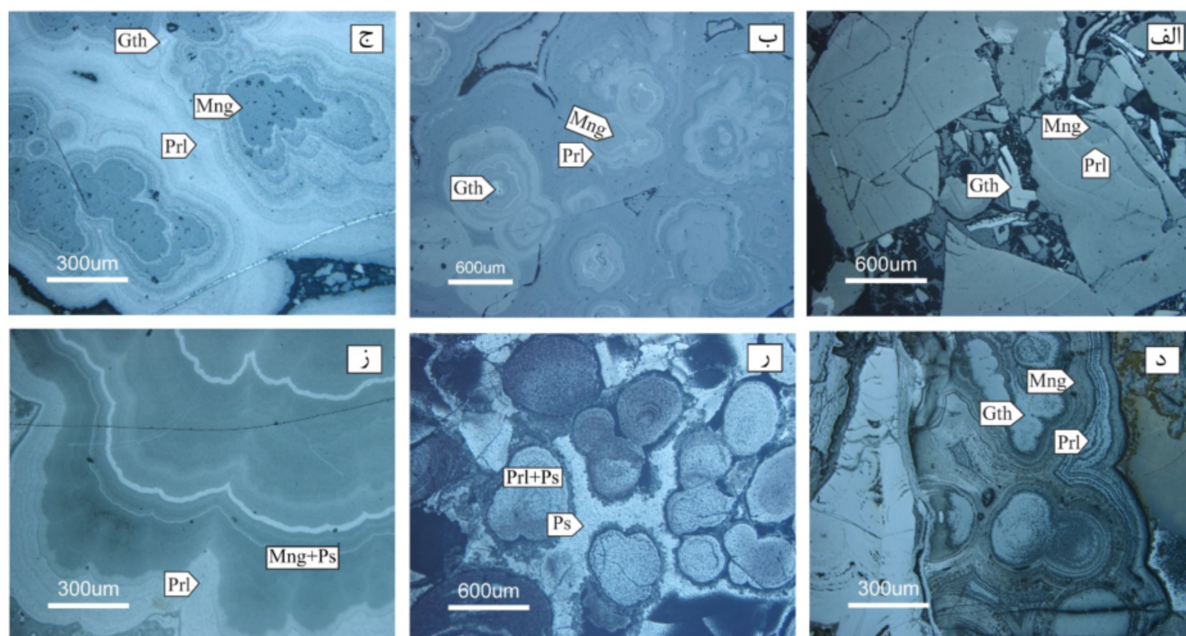


شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی واحد تراکی‌آندزیت میزبان کانی‌سازی (در نور قطبیده متقاطع، XPL): الف) پلاژیوکلاز دارای ماکل کارلسباد با بافت میان دانه‌ای و کلینوپیروکسن در حال تجزیه به اکسیدهای آهن، ب) بافت ریز سنگی پورفیری به همراه درشت بلورهای پلاژیوکلاز با ماکل آلبیتی، کارلسباد و بلورهای ریز بیوتیت، پ) پلاژیوکلاز درهم رفته و سریسیتی شده همراه با آثار بیوتیت‌های ثانویه، ت) بافت ریز دانه‌ای تا پورفیری شامل از کانی‌های کوارتز فلدسپاتی و بیوتیت‌های با لبه سوخته؛ ث) ریز بلورهای خرد شده اوژیتی در زمینه‌ای از تیغه‌های پلاژیوکلاز جهت یافته و ج) بافت تراکیتی دربردارنده درشت بلورهای پلاژیوکلاز با آثار بیوتیت‌های کلریتی و سریسیتی شده. Plg: پلاژیوکلاز، Cpx: کلینوپیروکسن، Bt: بیوتیت، Apt: آپاتیت، Op: اپک، Chl: کلریت و Ser : سریسیت [۱۸].



شکل۴ تصاویر میکروسکوپی از دگرسانی در منطقه مورد بررسی: الف) دگرسانی فیلیک- آرژیلی رسی: روپوشانی کانی‌های فرومنیزین و فلدسپار توسط کانی‌های رسی و سریسیت با آثار اپیدوت، ب) جانشینی سریسیت بجای پلاژیوکلاز (دگرسانی فیلی) و انبوهی از رگچه‌های کوارتز (دگرسانی سیلیسی) و پ) تبدیل فلدسپار به سریسیت و کانی‌های رسی. نشانه‌های اختصاری کانی‌ها برگرفته از مرجع [۱۸] است.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.2.10.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.2.403]



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپی نمونه‌های کانسنگ ذخیره منگنز قره‌سبلان در نور بازتابی: الف) مجموعه گوتیت، پیرولوسیت و منگانیت با بافت برشی، ب) بافت کلوئیدی و جانشینی کانی منگانیت توسط پیرولوسیت، پ، ت) پیرولوسیت با نواربندی نازک در حال جایگزینی گوتیت و منگانیت از مرکز تا لبه، ث) بافت گرهکی کانی‌های منگنز و بلورهای ریز سوزنی‌شکل پسیلوملان در فضای بین دانه‌ها و ج) بافت گل کلمی مرکب از همرشدی کانی‌های منگانیت و پسیلوملان در حال جانشینی توسط پیرولوسیت؛ (Prl: پیرولوسیت، Ps: پسیلوملان، Mng: منگانیت و Gth: گوتیت [۱۸]).

پسیلوملان ($Ba(Mn^{2+}, Mn^{4+})_9O_{18}.2H_2O$): با بافت قلوه‌ای شکل دندانه‌دار و شدت بازتابش متوسط، ناهمسانگردی و چندرنگی قوی در نور بازتابی ظاهر می شود. وجود بلورهای ریز سوزنی‌شکل در ابعاد کمتر از ۵۰ میکرون وجه تمایز این کانی از دیگر کانی‌های منگنز است. در نمونه‌های قره‌سبلان، پسیلوملان با بافت کلوئیدی به‌صورت هم‌رشدی با بلورهای منگانیت و نیز به‌صورت سیمان پرکننده فضای بین دانه‌ها دیده می‌شود (شکل ۵ ث -ج).

منگانیت ($MnOOH$) از نظر فراوانی دومین کانی موجود در منطقه است. این کانی در زیر میکروسکوپ به رنگ خاکستری مایل به آبی فیروزه ای با ناهمسانگردی بسیار بالا قابل تشخیص است. منگانیت بیشتر توسط پیرولوسیت جانشین شده است و به‌صورت نوارهای متناوب با آن دیده می‌شود (شکل ۵ الف تا ت). گاهی این کانی با پسیلوملان گاهاً همرشدی نشان می‌دهد (شکل ۵ ج).

زمین شیمی ذخیره

عناصر اصلی

مشخصه‌های زمین شیمی مانند نسبت‌های عناصر اصلی و مقدار عناصر کمیاب از معیارهای مهم و اساسی برای تفکیک کانسارهای منگنز در شرایط مختلف محیط‌های زمین‌شناسی چون گرمابی، آب زاد، درونزاد و زیستزاد – میکروبی به شمار می‌روند [۲، ۱۹]. از میان اکسیدهای عناصر اصلی، مقادیر Mn، Fe، Si، Ti و Al برای تشخیص خاستگاه ذخایر منگنز بسیار کاربردی هستند [۲۰]. در این راستا و به منظور تعیین نوع و خاستگاه کانه‌زایی در ذخیره منگنز قره‌سبلان، برخی از مهمترین نسبت‌ها و پارامترهای عنصری در این زمینه بررسی شدند که در ادامه بیان می‌شوند.

نسبت Mn/Fe: از شاخص‌هایی که بر پایه آن می‌توان کانسارهای منگنز با خاستگاه گرمابی را از نهشته‌های با خاستگاه آب‌زاد تفکیک کرد، نسبت Mn/Fe است این نسبت در رسوب‌های برون‌دمی (سدکس) مقادیری متغیر در گستره ۰/۱ تا ۱۰ را دارا بوده و برای نهشته‌های آب زاد برابر با یک است [۲۱، ۲۲]. نسبت‌های کمتر از یک نیز به عنوان شاخصی برای نهشت کانه‌های منگنز در محیط‌های دریاچه‌ای در نظر گرفته شده است [۸]. این در حالی است که نسبت‌های بسیار بالای Mn/Fe و مقادیر بسیار پایین آن به ترتیب تفکیک و جدایش این دو عنصر طی حمل و نقل در فعالیت‌های گرمابی و کانه‌زایی در محیط‌های رسوبی است [۲۳]. در ذخیره منگنز

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.2.10.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.2.403]

قره‌سبلان، نسبت Mn/Fe بین ۳/۷۸ تا ۱۴۹/۸۵ (با میانگین ۴۱/۲۲) است (جدول ۱) و بنابراین با ذخایر وابسته به نهشته‌های گرمابی همخوانی دارد. همچنین کان و همکاران [۲۴] معتقدند که نسبت Mn/Fe در نهشته‌های آتشفشانی- رسوبی منگنز و نهشته‌های گرمابی بسیار متغیر بوده و این امر از مهمترین ویژگی‌های این ذخایر است.

Al و Ti: تیتانیوم در محلول‌های گرمابی عنصری نامتحرک است و می‌تواند به‌عنوان شاخصی برای اندازه گیری مقدار مواد آواری مخلوط شده با نهشته به کار رود [۲۵]. از سوی دیگر، غلظت قابل توجه Al به‌همراه کانسنگ اکسیدی منگنز شاخصی برای احتمال آمیختگی مواد رسی و آواری طی رسوب‌گذاری است [۲، ۲۶، ۲۷]؛ به‌عبارتی، هر دو عنصر خاستگاه مواد آواری دارند. بنابراین در کانسارهای گرمابی زیردریایی، مقادیر کم Ti با غلظت پایین Al متناظر است. مقدار Al کانسنگ ذخیره قره‌سبلان بین ۰/۱۹ تا ۱/۷۰ درصد وزنی (با میانگین ۱/۰۷ درصد وزنی) است. مقدار Ti این ذخیره نیز در گستره ۰/۰۳ تا ۰/۰۶ (میانگین ۰/۰۵ درصد وزنی) است (جدول ۱). مقادیر پایین Al و Ti در ذخیره منگنز قره‌سبلان بیانگر خاستگاه گرمابی آن است.

عناصر کمیاب

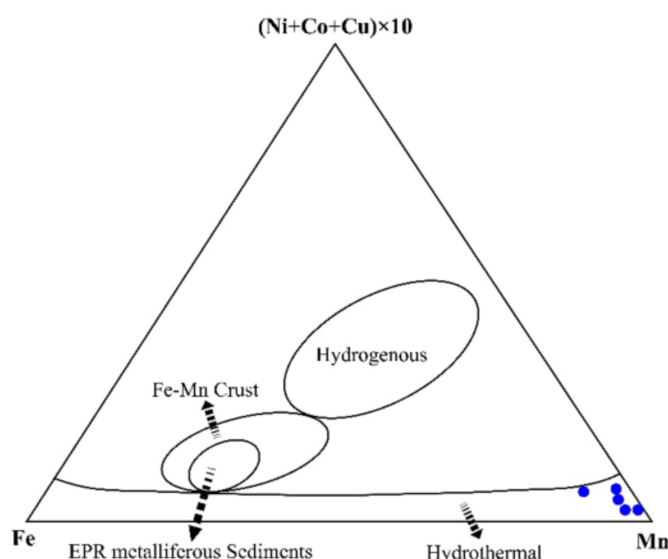
کانسارهای گرمابی منگنز بر پایه غنی شدگی در عناصر As, Ba, Cu, Pb, Sb, Sr, Li, Cd, Mo, V, Zn و کانسارهای رسوبی با غنی شدگی در عناصر K, Na, Ca, Mg, Sr, Co, Cu, Ni از هم تفکیک می‌شوند [۲۱]. با مقایسه رفتار این عناصر نسبت به هم، نمودارهای مختلفی برای تفکیک نوع‌های زایشی کانسارهای منگنز طراحی شده است. جایابی نمونه‌های قره‌سبلان در برخی از این نمودارها، می‌تواند برای شناسایی نوع این ذخیره سودمند باشد که در ادامه توضیح داده می‌شود.

نمودار سه تایی Fe-Mn- (Ni+Co+Cu): اکسیدهای با خاستگاه گرمابی نسبت به کانسارهای رسوبی- دریایی در عناصر نیکل، مس، کبالت و روی تهی شده‌اند. در کانسارهای منگنز آبزاد، به دلیل جذب سطحی کاتیون‌هایی چون Co، Ni، Cu، Zn و Pb توسط کلوئیدهای اکسیدی منگنز که بار سطحی منفی دارند، غنی شدگی قابل توجهی از این عناصر دیده می‌شود [۲۶] این امر ناشی از رشد کُند و در نتیجه، حضور طولانی‌تر آن‌ها در آب دریا و اثر فرآیندهای مختلفی که در جذب ویژه دخالت دارند است [۵، ۶]. در کل، مجموع غنی شدگی عناصر Cu، Co و Ni در کانسارهای گرمابی کمتر از یک درصد وزنی و در ذخایر آبزاد بیش از این مقدار است [۲۸]. نمونه‌های منگنز قره‌سبلان با مجموع مس، نیکل و کبالت در گستره ۰/۰۵۱ تا ۰/۳۳۱ (میانگین ۰/۱۷۶ درصد وزنی؛ جدول ۱) و با توجه به نمودار سه متغیره Fe-Mn- (Ni+Co+Cu) [۲۹، ۳۰]، در گستره‌ی کانسارهای گرمابی قرار دارند (شکل ۶).

جدول ۱ نتایج تجزیه شیمیایی عناصر اصلی و کمیاب نمونه‌های منگنز قره‌سبلان به روش ICP-MS (عناصر اصلی بر حسب wt.% و عناصر کمیاب بر حسب ppm گزارش شده‌اند).

نمونه	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MgO	TiO_2	P_2O_5	MnO_2	مواد	مجموع	Mn	Fe	Mn/Fe	Fe/Mn	Al	Ti			
GH1	۱۴/۱۴	۳/۲۱	۳/۹۶	۱/۸۲	۰/۳۱	۱/۹۱	۰/۶۳	۰/۱۰	۰/۵۴	۶۸/۷۵	۴/۲۰	۹۹/۵۷	۵۳/۲۴	۳/۰۸	۱۷/۳۰	۰/۰۶	۱/۷۰	۰/۰۶			
GH2	۱۲/۷۳	۱/۷۹	۳/۷۱	۱/۶۲	۰/۳۶	۱/۸۷	۰/۶۹	۰/۰۸	۰/۲۰	۱۵/۶۱	۱۵/۳۰	۹۹/۵۰	۴۷/۳۶	۲/۸۸	۱۶/۴۲	۰/۰۶	۰/۹۵	۰/۰۵			
GH3	۱۲/۶۱	۳/۱۴	۳/۷۴	۱/۸۱	۰/۴۴	۲/۵۱	۱/۰۲	۰/۰۹	۰/۰۵	۷۰/۳۱	۳/۱۳	۹۸/۸۵	۴۵/۵۴	۲/۹۱	۱۸/۷۳	۰/۰۵	۱/۶۶	۰/۰۵			
GH4	۴/۱۴	۱/۶۴	۰/۵۲	۱/۶۹	۰/۲۸	۴/۳۰	۰/۵۹	۰/۱۱	/۷۲	۷۸/۲۱	۷/۱۶	۹۹/۳۶	۶۰/۵۷	۰/۴۰	۱۴۹/۸۵	۰/۰۱	۰/۸۷	۰/۰۶			
GH5	۲/۸۴	۰/۳۶	۱۷/۱۷	۳/۶۲	۰/۲۹	۲/۲۶	۰/۵۱	۰/۰۶	۰/۷۸	۶۵/۲۱	۷/۰۱	۱۰۰/۰۱	۵۰/۵۰	۱۳/۳۵	۳/۷۸	۰/۲۶	۰/۱۹	۰/۰۳			
نمونه	Cr	Hf	W	Pb	Th	U	Ba	Zn	Co	Ni	Cu	Rb	Sr	Y	Nb	Mo	V	Ga	Co/Zn	Co/Ni	U/Th
GH1	۴۶۲	۱/۸	۸۷/۲	۳۶/۳	۱۶/۳	۱۸/۱	۱۲۴۱	۷۴۱	۶۲	۸	۴۴۱	۳۵	۱۱۱	۶/۸	۱/۵	۷/۲	۱۱۰	۱۶/۶	۰/۰۸	۷/۷۵	۱/۱۱
GH2	۵۱۲	۲/۱	۷۸/۶	۲۸/۵	۲۶/۱	۱۴/۳	۱۱۵۲	۳۹۱/۷	۴۵	۲۵	۱۶۳۰	۱۵	۶۶	۱۲	۲/۴	۱۰/۱	۱۲۴	۷/۵	۰/۱۱	۱/۸۰	۰/۵۵
GH3	۴۸۱	۱/۶	۱۰۳/۳	۳۹/۲	۱۸/۳	۷/۹	۱۰۶۸	۴۵۱/۸	۷۰	۳۷	۳۲۱۰	۱۱۱	۱۱۶	۱۵	۲/۷	۱۱/۳	۹۲	۱۶/۱۱	۰/۱۵	۱/۸۹	۰/۴۳
GH4	۵۳۰	۱/۸	۱۱۹	۳۵/۲	۹/۱	۸/۱	۲۴۵۴	۱۳۵	۱۲۱	۶۴	۱۲۱۰	۶۸	۷۵	۱۴	۳/۱	۵/۶	۴۷	۱۵/۳	۰/۹۰	۱/۸۹	۰/۸۹
GH5	۶۴۸	۱/۵	۸۲/۵	۳۶/۳	۴۰	۱۶/۲	۲۱۶۲	۶۲۱/۶	۱۰۳	۸	۱۷۵۸	۱۴	۹۶	۱۵	۰/۵	۴/۷	۷۸	۹	۰/۱۷	۱۲/۸۸	۰/۴۱

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.2.10.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.2.403]



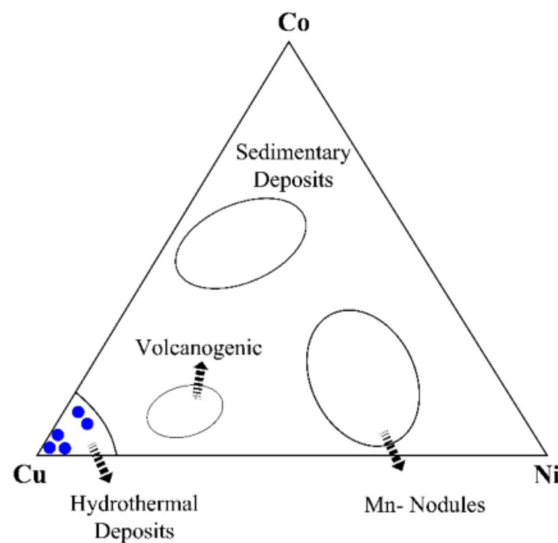
شکل ۶ نمودار مثلثی Fe-Mn-(Ni+Co+Cu) [۲۹، ۳۰] و قرارگیری نمونه‌های کانسنگ قره‌سبلان در گستره گرمابی.

نمودار مثلثی Cu-Ni-Co : براساس بررسی‌های انجام شده، غلظت‌های پایین عناصر نیکل، مس، کبالت و روی مشخصه ذخایر منگنز گرمابی است [۲۶]. کبالت به تدریج به طور چشمگیری جذب اکسیدهای منگنز شده و مقدار میانگین آن از ذخایر آبزاد به سمت درونزاد و گرمابی بشدت کاهش می‌یابد [۳۱]. همچنین براساس نمودار Cu-Ni-Co (شکل ۷)، کانسارهای تشکیل شده توسط فرآیندهای آتشفشانی و گرمابی در مقایسه با سایر انواع بیشترین مقدار مس را دارا هستند [۲۱]. در این ذخیره، غلظت‌های عناصر نیکل ppm ۶۴-۸، کبالت ppm ۱۲۱-۴۵، مس ۴۴۱ppm-۳۲۱۰ و روی ppm ۷۴۱-۱۳۵ است (جدول ۱). چنان که دیده می‌شود، نمونه‌های کانسنگ منگنز منطقه مورد بررسی نیز غنی از Cu هستند و در گستره کانسارهای گرمابی قرار دارند.

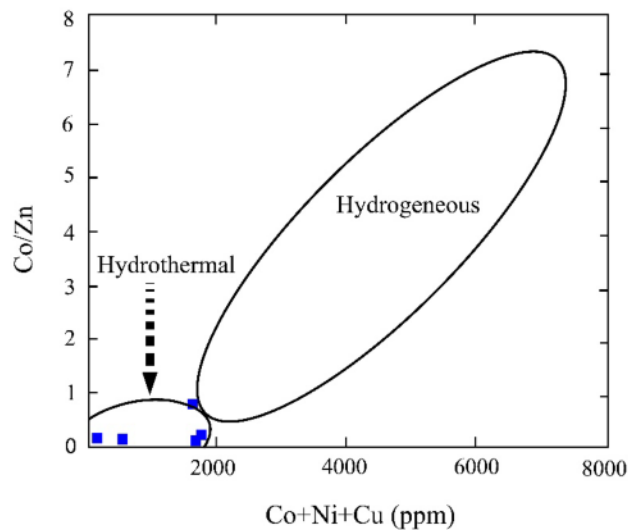
نمودار دوتایی (Co/Zn)-(Co+Cu+Ni): این نمودار توسط توث [۵] برای تفکیک کانسارهای فرومنگنز گرمابی از آبزاد به کار رفت. براساس این نمودار، کانسارهای فرومنگنز نوع آبزاد نسبت به کانسارهای گرمابی از غنی شدگی بالاتری در عناصری چون Cu , Ni و Co برخوردارند [۲۳]. مقادیر پایین عناصر Co, Cu و Ni بیانگر ورود کم این عناصر از طریق فعالیت‌های گرمابی و در عوض غلظت بالای Zn در از منبع سیال‌های گرمابی است. در ذخیره قره سبلان، غلظت بالای Cu و Zn با توجه به خاستگاه فراگرمایی آن ناشی از فراوانی این عناصر در سیال های گرمابی است که ماهیت اکسیدی داشته و در نتیجه مانع تشکیل سولفیدها شده است. این روند با مدل ارائه شده توسط موزیر و کمپبل [۳۲] برای کانسارهای فراگرمایی منگنز همخوانی دارد. از سوی دیگر، نسبت بالای Co/Zn برای تفکیک کانسارهای نوع آبزاد از گرمابی استفاده می‌شود، به طوری که برای کانسارهای گرمابی کمتر از ۰/۱۵ و برای انواع آبزاد حدود ۲/۵ است. این نسبت برای نمونه‌های قره‌سبلان بین ۰/۰۸ تا ۰/۸۹ است (جدول ۱) که با ذخایر گرمابی همخوانی دارد (شکل ۸).

نسبت U/Th : مقدار اورانیوم در نهشته‌های گرمابی چند برابر نهشته‌های آبزاد است [۳۳]. حضور توریم در ذخایر منگنز به مواد آواری نسبت داده می‌شود و وابسته به فرآیندهای زمین‌شیمیایی در محیط اقیانوسی نیست [۲۷]. از طرف دیگر، توریم به‌دلیل حلالیت کم و زمان اقامت بسیار کوتاه تقریبا در آب دریا حضور ندارد. با این وجود، فعالیت‌های گرمابی باعث تمرکز و غنی‌شدگی اورانیوم می شود [۳۴]. در ذخیره منگنز قره‌سبلان، نسبت U/Th بین ۰/۳۸ و ۱/۱۳ (با میانگین ۰/۶۷) است (جدول ۱). با توجه به مطالب بیان شده و نسبت بالای U/Th در نمونه‌های منگنز، می‌توان گفت که نهشت این عناصر از سیال‌های گرمابی بوده است (شکل ۹).

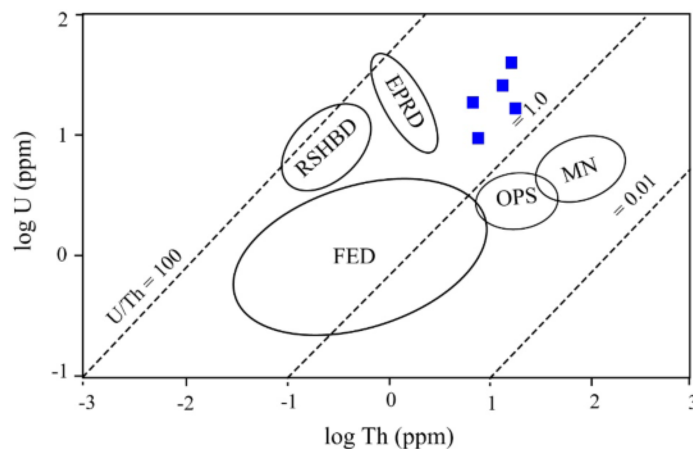
[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.2.10.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.2.403]



شکل ۷ نمودار سه تایی Ni-Cu-Co [۲۱] و قرارگیری نمونه‌های کانسنگ منگنز قره‌سبلان در گستره ذخایر گرمابی.



شکل۸ نمودار Co/Zn نسبت به Co+Cu+Ni [۵]. و موقعیت نمونه‌های ذخیره منگنز قره‌سبلان در گستره ذخایر گرمابی.



شکل۹ نمودار تفکیک U نسبت به Th [۲۲] و وضعیت نمونه‌های کانسنگ منگنز قره‌سبلان بر آن. (FED: ذخایر برون‌دمی فسیل، OPS: رسوب-های گودابه‌ای متداول، MN: گرهک‌های منگنز، RSHBD: ذخایر آبشور دریای سرخ و EPRD: ذخایر پشته‌های وسط اقیانوس آرام.)

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.2.10.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.2.403]

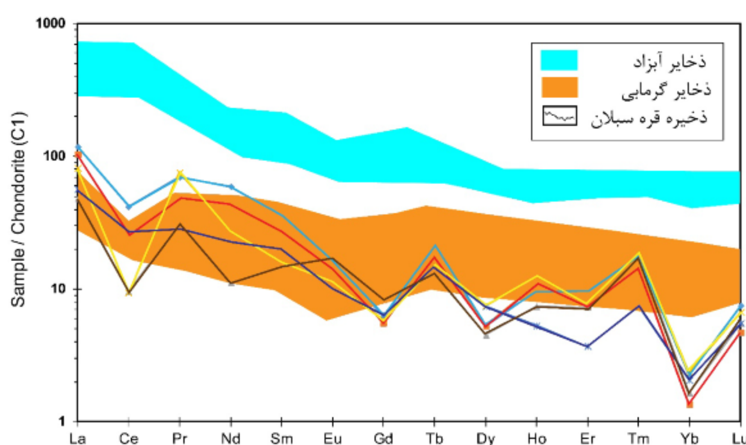
[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.2.10.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.2.403]

عناصر خاکی نادر

مقایسه الگوی عناصر خاکی نادر (REE) در ذخایر گرمابی و آبزاد (شکل ۱۰) بیانگر از غنی شدگی چشمگیر این عناصر در ذخایر گرمابی نسبت به آبزاد است [۶]. افزون بر این، ذخایر آبزاد، ناهنجاری مثبت معنی‌دار از Ce را نمایان می‌سازند، در حالی که Ce در ذخایر گرمابی دارای ناهنجاری منفی آشکاری است [۸]. نمونه‌های قره‌سبلان با داشتن ناهنجاری منفی Ce و کمی مثبت Eu همخوانی قابل قبولی با ذخایر گرمابی زیردریایی نشان می‌دهند (شکل ۱۰). نتایج تجزیه عناصر خاکی نادر ۵ نمونه از کانسنگ منگنز قره‌سبلان در جدول ۲ ارائه شده است. مقدار کل عناصر خاکی نادر (ΣREE) در گستره ۳۴٫۵۱ تا ۱۰۰٫۹۸ (با میانگین ۶۳٫۷۰) پی پی ام متغیر است (جدول ۲). این مقدار با ذخایر منگنز شناخته شده گرمابی همخوانی دارد [۱۹، ۳۵]. مقادیر محاسبه شده برای نسبت کل عناصر خاکی نادر سبک به سنگین (ΣLREE/ΣHREE) و نسبت La/Ce می‌تواند به‌عنوان شاخص غنی شدگی اولیه طی فرایندهای اکسایش منگنز به‌کار برده شود [۱، ۲۵]. کمتر بودن مقدار HREEها از LREEها نشان می‌دهد که کانی‌سازی طی فرایندهای گرمابی رخ داده است [۲۵]. نسبت LREE/HREE در کانسنگ منگنز بین ۷٫۲۰ تا ۱۴٫۴۴ (با میانگین ۹٫۵۱) است و می‌توان نتیجه گرفت که محلول‌های گرمابی نقش اصلی در نهشت ذخیره قره‌سبلان را داشته‌اند.

بر پایه پژوهش‌های انجام شده، مقادیر نسبت‌های La_n/Nd_n و Dy_n/Yb_n در سیال‌های گرمابی به‌ترتیب ۷٫۴-۳ و ۲٫۱-۰٫۶ و در ته‌نشست‌های اکسیدی منگنز، به ترتیب ۴٫۳-۲٫۷ و ۱٫۲-۰٫۴ گزارش شده‌اند [۱، ۱۹، ۲۵، ۳۶]. برای نمونه‌های ذخیره قره‌سبلان، نسبت La_n/Nd_n از ۲٫۰۱ تا ۴٫۳۲ (با میانگین ۲٫۸۲) و نسبت Dy_n/Yb_n از ۲٫۳۴ تا ۳٫۹۳ (با میانگین ۳٫۱۶) محاسبه شده است. مقادیر به نسبت پایین این نسبت‌ها، خاستگاه گرمابی تشکیل این نهشته منگنز را تایید می‌کند (جدول ۲).

Ce و Eu در پیش‌بینی خاستگاه سیال‌های کانه‌دار و پتانسیل اکسایش- کاهش محیط تشکیل ذخیره می‌تواند سودمند باشد. ویژگی ذخایر منگنز گرمابی ناهنجاری منفی Ce و ناهنجاری مثبت Eu است [۳۷]. ناهنجاری‌های Ce و Eu به ترتیب از روابط $Ce/Ce^* = [(Ce_n)/(La_n \times Pr_n)]^{1/2}$ و $Eu/Eu^* = [(Eu_n)/(Sm_n \times Gd_n)]^{1/2}$ محاسبه شدند [۳۸]. مقادیر Ce و Eu نمونه‌ها به ترتیب در گستره ۰٫۰۴ تا ۰٫۱۳ (با میانگین ۰٫۰۸) و ۰٫۲۸ تا ۰٫۳۸ (با میانگین ۰٫۳۲) هستند (جدول ۲). در کل، نمونه‌های کانسنگ منگنز قره‌سبلان ناهنجاری‌های منفی Ce و کمی مثبت Eu را نشان می دهند (شکل ۱۰). از این رو چنین برداشت می‌شود که این ذخیره توسط فرایندهای گرمابی شکل گرفته است.



شکل ۱۰ الگوی توزیع عناصر خاکی نادر بهنجار شده نسبت به کندریت C1 [۳۹] برای نمونه‌های کانسنگ قره سبلان در مقایسه با ذخایر منگنز مختلف آبزاد [۴۰] و گرمابی [۶].

جدول ۲ نتایج تجزیه شیمیایی عناصرخاکی نادر کانسنگ منگنز قره‌سبلان به روش ICP-MS (بر حسب ppm).

نمونه	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	ΣLREE	ΣHREE	La/Ce	Lan/Ndn	Dyn/Ybn	Ce/Ce*	Eu/Eu*
GH1	۲۸٫۱	۲۵٫۶	۶٫۶۵	۲۷٫۶	۵٫۵۱	۰٫۹۸	۱٫۲۶	۰٫۸	۱٫۳۳	۰٫۵۵	۱٫۵۸	۰٫۴۵	۰٫۳۸	۰٫۱۹	۱۰۰٫۹۸	۹۴٫۴۴	۶٫۵۴	۱٫۱۰	۲٫۰۱	۲٫۳۴	۰٫۰۷	۰٫۲۸
GH2	۲۴٫۵	۱۵٫۵	۴٫۶۳	۲۰٫۴	۴٫۲۳	۰٫۸۴	۱٫۱۳	۰٫۶۷	۱٫۳۵	۰٫۶۲	۱٫۲۳	۰٫۳۷	۰٫۲۳	۰٫۱۲	۷۵٫۸۲	۷۰٫۱۰	۵٫۷۲	۱٫۵۸	۲٫۳۷	۳٫۹۳	۰٫۰۷	۰٫۳۱
GH3	۱۱٫۴۱	۵٫۸۸	۲٫۹۲	۵٫۲	۲٫۲۴	۱٫۰۱	۱٫۷	۰٫۵	۱٫۱۵	۰٫۴۲	۱٫۲	۰٫۴۶	۰٫۲۸	۰٫۱۴	۳۴٫۵۱	۲۸٫۶۶	۵٫۸۵	۱٫۹۴	۴٫۳۲	۲٫۷۵	۰٫۰۸	۰٫۳۸
GH4	۱۹٫۴۵	۵٫۷۴	۷٫۲	۱۳	۲٫۴۵	۰٫۶۷	۱٫۲۱	۰٫۵۹	۱٫۹	۰٫۷۱	۱٫۲۸	۰٫۴۸	۰٫۴	۰٫۱۷	۵۵٫۲۵	۴۸٫۵۱	۶٫۷۴	۳٫۳۹	۲٫۹۵	۳٫۱۸	۰٫۰۴	۰٫۳۵
GH5	۱۳٫۳	۱۶٫۲	۲٫۶۸	۱۰٫۷	۳٫۱۳	۰٫۵۹	۱٫۳۱	۰٫۵۵	۱٫۸۸	۰٫۳	۰٫۶۱	۰٫۱۹	۰٫۳۵	۰٫۱۴	۵۱٫۹۳	۴۶٫۶۰	۵٫۳۳	۰٫۸۲	۲٫۴۵	۳٫۶۰	۰٫۱۳	۰٫۲۸

برداشت

بر پایه بررسی‌های سنگ‌شناسی، رخنمون‌های آتشفشانی- آذرآواری ائوسن در منطقه قره‌سبلان به‌صورت مجموعه‌های گسترده آندزیتی- آندزی بازالتی با بافت پورفیری در توالی با نهشته‌های آذرآواری ریوداسیتی با طیفی از توف دانه‌ریز، ایگنمبریت، لاپیلی‌توف و آگلومرا هستند. واحد آندزیتی پورفیری، برشی و دگرسان شده دربردارنده کانی‌زایی منگنز به صورت گژنه‌های پراکنده، جانشینی و سیمان پرکننده پهنه‌های برشی و رگه‌ای است. کانی‌شناسی اصلی ذخیره را پیرولوسیت، منگانیت، پسیلوملان و اکسید و هیدروکسیدهای آهن با بافت غالب پرکننده فضای‌خالی، جانشینی، توده‌ای، کلوئیدی و برشی تشکیل می دهد. کانی‌سازی منگنز به‌صورت سیمان برش‌های گرمابی و رگه- رگچه‌ای (در محل درز و شکستگی‌ها) می‌تواند شاهد کانی‌شناسی معتبری برای رخداد گرمابی ذخیره باشد. با توجه به ویژگی‌های زمین شیمیایی کانسنگ بر پایه عناصر اصلی – کمیاب و با استفاده از نمودارهای تفکیک خاستگاه چون Ti نسبت به Al، Ni+Co+Cu نسبت به Fe و Mn، Co/Zn نسبت به Cu-Ni-Co و U نسبت به Th؛ بنظر می‌رسد که این ذخیره همخوانی خوبی با کانسارهای گرمابی دارد. نمودار توزیع عناصر خاکی نادر بهنجار شده به کندریت نیز نمودهایی از ناهنجاری‌های منفی Ce و کمی مثبت Eu را نشان می دهد که آشکارا با نهشته‌های گرمابی منگنز همخوانی دارد.

قدردانی

از معاونت پژوهش و تحصیلات تکمیلی دانشگاه تبریز بدلیل حمایت‌های مالی قدردانی می‌شود. نویسندگان همچنین از نظرات و پیشنهادات سازنده داوران محترم مجله سپاسگزاری می‌نمایند.

مراجع

[1] Oksuz N., *“Geochemical characteristics of the Eymir (Sorgun- Yozgat) manganese deposits, Turkey”*, J Rare Earth 29 (2011) 87–296.
[2] Polgari M., Hein J. R., Vigh T., Szabo-Drubina M., Forizs I., Biro L., Muller A., Toth A. L., *"Microbial processes and the origin of the Urkut manganese deposit, Hungary"*, Ore Geol Rev 47 (2012) 87–109.
[3] Stumm W., Morgan J.J., *"Aquatic Chemistry"*, 3rd ed. J. Wiley and Sons, New York. 1996
[4] Anschutz P., Dedieu K., Desmazes F., Chaillou G., *"Speciation, oxidation state, and reactivity of particulate manganese in marine sediments"* Chem. Geol. 218 (2005) 265-327.
[5] Toth J. R., *"Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron"*, Geological Society of America Bulletin 91 (1980) 44-54.
[6] Usui A., Someya M., *"Distribution composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the northwest Pacific"*, In: Nicholson, K., Hein, J. R., Bohn, B., Dasgupta, S., (Eds), Manganese Mineralization: Geological Society Publication 119 (1997) 177-198.
[7] Ingram B. L., Hein J.R., Farmer G.L., *"Age determinations and growth rates of Pacific ferromanganese deposits using strontium isotopes"*, Geochim Cosmochim Acta 54 (1990) 1709-1721.
[8] Hein J. R., Koschinsky A., Halbach P., Manheim F. T., Bau Kang, J. K., Lubick N., *"Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific"*, In: Nicholson K, Hein JR, Buhn B, Desgupta S (eds) Manganese mineralization: Geochemistry and Mineralogy of terrestrial and marine deposits 119 (1997) 123-138.
[9] Emamalipoor A., *"Mineralogy and geochemistry of manganese-iron deposits in ophiolite sediments north of Chaldoran, northwest of Iran",* Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 18 (2010) 3-14 (in Persian).
[10] Rajabzadeh M., Zaman Sani N., *"Study of manganese mineralization in ophiolite mixed assemblages in Bashagard and Rudan regions of Hormozgan province using mineralogical and geochemical data"* Geochemistry Journal 3 (2014) 411-418 (in Persian).
[11] Lotfi M., Kahrazehi M., Ghaderi M., *"Geochemistry and origin of Dehoo manganese deposit, south Zahedan, southeastern Iran",* Arab J Geosci (2017) 10(6) 142.
[12] Rahim Zadeh B., Movahednia M., *"Study of mineralization and geochemistry of manganese deposit related to Kamyaran ophiolites - Northwest of Iran"*, Journal of Earth Sciences (1398) 199-210 (in Persian).
[13] Badakhshan Nojehdeh Z., “Economic geology study of Saheb Divan-Dost Bigloo region with a special attitude on hydrothermal alterations in the region”. M.sc. Thesis, Faculty of Basic Sciences, Payam Noor University, East Azerbaijan Province, Iran (2010) (in Persian).
[14] Nabavi M., *"An Introduction to the Geology of Iran"*, Geological Survey of Iran Publication, (1976) 109 p (in Persian).
[15] Aghanabati A., Geology of Iran: Geological Survey of Iran (2004) 586 p (in Persian).
[16] Babakhani A. R., Khan Nazer N. H., *"Geological map of Lahrud (scale 1:100,000)",* Geological Survey of Iran, Tehran Iran (1991) (in Persian).

[17] Qahramani Oskooi N., *"Study of mineralogy and geochemistry of alteration and mineralization zones of Saheb Divan region (northwest of Meshkinshahr - Ardabil province)"*, M.sc. Thesis in Economic Geology, Urmia University, Iran (2015) (in Persian).

[18] Whitney D. L., Evans B. W., *“Abbreviations for names of rock-forming minerals”* American Mineralogist 95 (2010) 185-187.

[19] Zarasvandi A., Lentz D., Rezaei M., Pourkaseb H., *"Genesis of the Nasirabad manganese occurrence, Fars province, Iran: geochemical evidences"*, Chem Erde-Geochem 73 (2013) 495–508.

[20] Karakus A., Yavuz B., Koc S., *"Mineralogy and major-trace element geochemistry of the Haymana manganese mineralizations, Ankara, Turkey"*, Geochem Int 48 (2010) 1014–1027.

[21] Nicholson, K., *"Contrasting mineralogical geochemical signatures of manganese oxide: Guides to metallogenesis"*, Economic Geology 87 (1992) 1253-1264.

[22] Rona P., Bostrom K., Laubier L., Smith K., *"Hydrothermal processes at sea floor spreading centers",* Published in cooperation with NATO Scientific Affairs Division (1983) 796 p.

[23] Glasby G. P., *"Manganese: predominant role of nodules and crust",* In: H.D. Schulz and M.Z. Zabel (Editors), Marine Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin (2000) 335-372.

[24] Cann J. R., Winter C. K. Pritchard R. G., *"A hydrothermal deposit from the floor of the Gulf of Aden"*, Mineralogical Magazine 41(318) (1977) 193-199.

[25] Şaşmaz A., Türkyilmaz B., Öztürk N., Yavuz F., Kumral M., *"Geology and geochemistry of Middle Eocene Maden complex ferromanganese deposits from the Elazığ–Malatya region, eastern Turkey",* Ore Geol Rev 56 (2014) 352–372.

[26] Choi J. H., Harya Y., *"Geochemistry and depositional environment, of Mn oxide deposits in the Tokoro belt, Northeastern Hokaido, Japan",* Econ. Geol. 87 (1992) 1265- 1274.

[27] Maynard J. B., *"The chemistry of manganese ores through time: a signal of increasing diversity of earth-surface environments",* Econ Geol 105 (2010) 535–552.

[28] Jach R., Dudek T., *"Origin of a Toarcian manganese carbonate: silicate deposit from the Krizna unit, Tatra Mountains, Poland",* Chem Geol 224 (2005) 136–152

[29] Bonatti E., Kraemer T., Rydel H., *"Classification and genesis of submarine iron–manganese deposits",* In: Horn DR (ed) Ferromanganese deposits on the ocean floor. Natl Sci Found Washington DC (1972) 149–166.

[30] Crerar D. A., Namson J., Chyi M. S., Williams L., Feigenson M. D., "*Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage: I. General geology, ancient and modern analogues, and implications for the hydrothermal convection at oceanic spreading centers",* Econ Geol 77 (1982) 519–540.

[31] Sabatino N., Neri R., Bellanca A., Jenkyns H. C., Masetti D., Scopelliti D., *"Petrography and high_resolution geochemical records of Lower Jurassic manganese rich deposits from Monte Mangart, Julian Alps",* Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 299 (2011) 97-109.

[32] Mosier D. L., Campbell D. L., *"Epithermal Mn Deposits",* In: du Bray, E.A. (Editor), Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposit models, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, Open-File Report 95(831) (1995) 170-173.

[33] Bonatti E., Zerbi M., Kay R., Rydell H., "*Metalliferous deposit from the Apennine ophiolites: Mesozoic equivalents of modern deposits from oceanic spreading center",* Geological Society of America Bulletin 87 (1976) 83-94.

[34] Heshmatbehzadi K., Shahabpour J., *"Metallogeny of manganese and ferro manganese ores in Baft ophiolitic Mélange, Kerman, Iran"*, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 4(2) (2010) 02–313.

[35] Xu Bao S., Yang Zhou H., Tong Peng X., Wu Ji F., Qiang Yao H., *"Geochemistry of REE and yttrium in hydrothermal fluids from the Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge",* Geochem J 42 (2008) 359–370

[36] Fitzgerald C.E., Gillis K. M., *"Hydrothermal manganese oxide deposits from Baby Bare seamount in the Northeast Pacific Ocean",* Mar Geol 225 (2006) 145–156

[37] Danielson A., Moller P., Dulski P., "The europium anomalies in banded iron formations and the thermal history of the oceanic crust", Chem Geol 97(1992) 89–100.

[38] Kato Y., Yamaguchi K. E., Ohmoto H., *"Rare earth elements in Precambrian banded iron formations: secular change of Ce and Eu anomalies and evolution of atmospheric oxygen",* Geol Soc Am Mem 198 (2006) 269–289.

[39] Sun S.S., McDonough W.F., *"Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts; implications for mantle composition and processes"* in Saunders, A.D., and Norry, M.J., eds., Magmatism in the ocean basins, Geological Society Special Publications 42(1989) 313-345.

[40] Von Stackelberg U., *"Growth history of manganese nodules and crusts of the Peru Basin",* Geol Soc Lond Spec Publ 119 (1997) 153–176.